



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 13 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 540 W / 260399

REMISE DES PIÈCES DATE 03 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0311614 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 03 OCT. 2003		10 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie Coq F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03122			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) DISPERSION COLLOÏDALE ORGANIQUE DE CERIUM ET D'UN ELEMENT CHOISI PARMi LE RHODIUM ET LE PALLADIUM ET SON UTILISATION COMME ADJUVANT DE GAZOLES POUR MOTEURS A COMBUSTION INTERNE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		3 . 8 . 0 . 2 . 9 . 3 . 0 . 6 . 8	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	Z.I., 26 rue Chef de Baie	
	Code postal et ville	17041	LA ROCHELLE
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES TIERS DATE 03 OCT 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 0311614	DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 03122	
6 MANDATAIRE			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES - Direction de la Propriété Industrielle	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie Coq	
	Code postal et ville	93306	AUBERVILLIERS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 09	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suites», indiquez le nombre de pages jointes			

SIGNATURE DU DEMANDEUR

PROCELS DE RECHERCHE

DISPERSION COLLOÏDALE ORGANIQUE DE CERIUM ET D'UN ELEMENT
CHOISI PARMI LE RHODIUM ET LE PALLADIUM ET SON UTILISATION
COMME ADJUVANT DE GAZOLES POUR MOTEURS A COMBUSTION
INTERNE

5

La présente invention concerne une dispersion colloïdale organique de cérium et d'un élément choisi parmi le rhodium et le palladium et son utilisation comme adjuvant de gazoles pour moteurs à combustion interne.

10

On sait que lors de la combustion du gazole dans le moteur diesel, les produits carbonés ont tendance à former des suies, qui sont réputées nocives tant pour l'environnement que pour la santé. On recherche depuis longtemps des techniques qui permettent de réduire l'émission de ces particules carbonées.

15

Une solution satisfaisante et maintenant utilisée en grande série consiste à collecter les particules sur un filtre qui est régénéré régulièrement pour éviter le colmatage. La régénération du filtre est d'autant plus facilitée que la température d'auto-inflammation des suies est faible ce qui peut être obtenu par introduction d'un catalyseur au cœur même des suies lors de la combustion. Cette technologie, connue sous le nom de « Fuel Borne Catalysis » ou FBC est également largement utilisée. Les suies ainsi additivées présentent une température d'auto-inflammation suffisamment basse pour être fréquemment atteinte pendant une marche normale du moteur ou lors de cycles de régénération spécifiques.

20

On sait que des dispersions de composés de terre rare, utilisées comme adjuvant des carburants, peuvent contribuer à la réduction de la température d'auto-inflammation des suies.

25

Par ailleurs, on cherche aussi à limiter l'émission des oxydes d'azote (NOx) par les moteurs diesel.

30

Il existe donc un besoin réel d'un catalyseur efficace permettant à la fois d'abaisser la température de combustion des suies et de réduire la teneur en NOx dans les gaz d'échappement des moteurs diesel.

L'objet de l'invention est de fournir un tel catalyseur.

35

Dans ce but, la dispersion colloïdale de l'invention est du type comprenant des particules d'un composé de cérium, un acide et une phase organique, et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé d'au moins un élément choisi parmi le rhodium et le palladium.



Selon une première variante de l'invention, la dispersion colloïdale est caractérisée en ce qu'elle comprend des particules d'un composé de cérium et d'une autre terre rare.

5 Selon une autre variante, la dispersion colloïdale de l'invention est caractérisée en ce qu'elle comprend des particules à base d'un composé de cérium, éventuellement d'une autre terre rare, et de fer.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que d'exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

10 Pour la suite de la description, on entend par terre rare les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

L'expression « dispersion colloïdale » désigne dans la présente description tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'un composé de cérium et, suivant les variantes
15 mentionnées ci-dessus, d'une terre rare autre que le cérium et/ou de fer, en suspension dans une phase liquide, lesdites particules pouvant, en outre, éventuellement contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums.
20 Par dimensions colloïdales, on entend des dimensions comprises entre environ 1 nm et environ 500 nm. Les particules peuvent plus particulièrement présenter une taille moyenne d'au plus 250 nm environ, notamment d'au plus 100 nm, de préférence d'au plus 20 nm et encore plus préférentiellement d'au plus 15 nm. On notera que dans de telles dispersions, le cérium, l'autre terre
25 rare et/ou le fer peuvent se trouver soit, de préférence, totalement sous la forme de colloïdes, soit sous la forme de colloïdes et partiellement sous la forme d'ions.

Plus particulièrement, lorsque les particules de la dispersion de l'invention sont à base d'un composé de plusieurs éléments, c'est à dire
30 cérium, autre terre rare et/ou fer, ces éléments sont en mélange au sein de chaque particule, ces éléments se présentant généralement sous forme d'oxydes mixtes et/ou d'oxydes mixtes hydratés (ox/hydroxydes).

Le présent est principalement consacré à la description d'un procédé de fabrication de

un produit de dispersion colloïdale de particules de cérium et d'une autre terre rare.

Dans le cas de la première variante précitée, la terre rare autre que le cérium peut être plus particulièrement le lanthane ou le praséodyme. Bien entendu, la présente variante couvre le cas où la particule est un composé de cérium et de plusieurs autres terres rares en combinaison.

- 5 La proportion en terre rare autre que le cérium est de préférence d'au moins 10 %, plus particulièrement d'au moins 20 %, et encore plus particulièrement d'au plus 50 %, en mole par rapport au nombre de moles total de cérium et de terre rare exprimés en oxyde.

- 10 Dans le cas de la seconde variante, la proportion en cérium est de préférence d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 20% et encore plus particulièrement d'au plus 10%, cette proportion étant exprimée en mole d'oxyde de cérium CeO_2 par rapport au nombre total de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer Fe_2O_3 .

- 15 Les deux variantes peuvent être combinées, c'est à dire que les particules peuvent être des composés de cérium, d'au moins une autre terre rare et de fer.

- 20 Selon la caractéristique principale de l'invention, la dispersion colloïdale contient en outre un composé d'au moins un élément choisi parmi le rhodium et le palladium. L'invention s'applique en particulier au cas où le rhodium et le palladium sont présents en combinaison. Le palladium a pour effet en outre de favoriser l'oxydation du CO et des hydrocarbures imbrulés des gaz d'échappement.

- 25 Généralement, la teneur en rhodium et/ou en palladium est d'au plus 5%, plus particulièrement d'au plus 1% et encore plus particulièrement d'au plus 0,5% par rapport à l'ensemble des éléments cérium, autre terre rare et fer des particules. Cette teneur est exprimée en % en masse de rhodium et/ou palladium métal par rapport à la somme des masses de cérium, de terre rare et de fer élémentaires. La limite haute pour la teneur en rhodium et/ou palladium n'est pas critique, elle est simplement d'ordre économique, une
- 30 quantité trop grande de ces éléments entraîne un coût plus élevé de la dispersion sans apporter d'avantages techniques. La limite basse est celle en deça de laquelle on n'observe plus d'effet du rhodium et/ou du palladium pour la réduction des rejets d'oxydes d'azote. Cette limite basse est généralement d'environ 100ppm.

- 35 Dans le cas des dispersions obtenues selon le mode de préparation qui sera donné plus loin, on peut penser que le rhodium et/ou le palladium sont présents principalement aussi sous forme d'oxydes ou d'oxydes hydratés. Toujours dans ce même cas, le rhodium et/ou le palladium sont par ailleurs



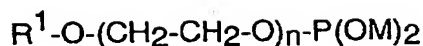
présents dans la dispersion essentiellement en étant liés aux particules du composé de cérium. Cette liaison entre l'élément rhodium et/ou palladium et les particules peut être de type chimique et elle peut se faire aussi par adsorption entre ledit élément et la surface de la particule.

5 La dispersion colloïdale selon l'invention comporte au moins un acide, avantageusement amphiphile. L'acide est plus particulièrement choisi parmi les acides organiques qui comportent au moins 6 atomes de carbone, encore plus particulièrement de 10 à 60 atomes de carbone, de préférence de 15 à 25 atomes de carbone.

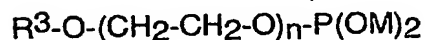
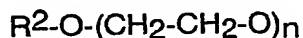
10 Ces acides peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être des acides aryliques, aliphatiques ou arylaliphatiques, portant éventuellement d'autres fonctions à condition que ces fonctions soient stables dans les milieux où l'on désire utiliser les dispersions selon la présente invention. Ainsi, on peut mettre en œuvre par exemple des acides carboxyliques aliphatiques, des acides
15 sulfoniques aliphatiques, des acides phosphoniques aliphatiques, des acides alcoylarylsulfoniques et des acides alcoylarylphosphoniques possédant environ de 10 à environ de 40 atomes de carbone, qu'ils soient naturels ou synthétiques. Il est bien entendu possible d'utiliser les acides en mélange.

On peut aussi utiliser des acides carboxyliques dont la chaîne carbonée
20 porte des fonctions cétoniques comme les acides pyruviques substitués en alpha de la fonction cétone. Cela peut être également des acides alpha-halogéno carboxyliques ou des acides alpha-hydroxycarboxyliques. La chaîne rattachée au groupe carboxylique peut porter des insaturations. Toutefois en général on tend à éviter de trop nombreuses doubles liaisons car le cérium
25 catalyse la réticulation des doubles liaisons. La chaîne peut être interrompue par des fonctions éther ou ester à condition de ne pas trop altérer la lipophilicité de la chaîne porteuse du groupe carboxylique.

A titre d'exemple, on peut citer les acides gras de tallol, d'huile de soja, de suif, d'huile de lin, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide stéarique et ses isomères, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide
30 myristique, l'acide dodécylbenzènesulfonique, l'acide éthyl-2 hexanoïque, l'acide naophénique, l'acide hexoïque, l'acide toluène sulfonique, l'acide



5 ou encore les phosphates de dialcoyle polyoxyéthylénés de formule :



10



dans lesquelles :

▪ R¹, R², R³, identiques ou différents représentent un radical alkyl linéaire ou ramifié, notamment de 2 à 20 atomes de carbone; un radical phényle; un radical alkylaryl, plus particulièrement un radical alkylphényl, avec
15 notamment une chaîne alkyle de 8 à 12 atomes de carbone; un radical arylalkyle, plus particulièrement un radical phénylaryl;

▪ n le nombre d'oxyde d'éthylène pouvant aller de 0 à 12 par exemple;

▪ M représente un atome d'hydrogène, de sodium ou de potassium.

Le radical R¹ peut être notamment un radical hexyle, octyle, décyle,
20 dodécyle, oléyle, nonylphényle.

On peut citer comme exemple de ce type de composés amphiphiles ceux commercialisés sous les marques Lubrophos® et Rhodafac® vendu par Rhodia et notamment les produits ci-dessous :

- les poly-oxy-éthylène alkyl (C8-C10) éthers phosphates Rhodafac® RA

25 600

- le poly-oxyéthylène tridécyl éther phosphate Rhodafac® RS 710 ou RS

410

- le poly-oxy-éthylène oléocétyl éther phosphate Rhodafac® PA 35

- le poly-oxy-éthylène nonylphenyl éther phosphate Rhodafac® PA 17

30 - le poly-oxy-éthylène nonyl(ramifié) éther phosphate Rhodafac® RE 610.

Les dispersions de l'invention comprennent en outre une phase liquide qui est une phase organique et dans laquelle les particules sont en suspension

A titre d'exemple de phase organique, on peut citer les hydrocarbures aliphatiques comme l'hexane, l'heptane, l'octane, le nonane, les
35 hydrocarbures cycloaliphatiques inertes tels que le cyclohexane, le cyclopentane, le cycloheptane, les hydrocarbures aromatiques tels que le



benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les naphthènes liquides. Conviennent également les coupes pétrolières du type Isopar ou Solvesso (marques déposées par la Société EXXON), notamment Solvesso 100 qui contient essentiellement un mélange de méthyléthyl- et triméthyl-benzène, le

5 Solvesso 150 qui renferme un mélange d'alcoylbenzènes en particulier de diméthylbenzène et de tétraméthylbenzène et l'Isopar qui contient essentiellement des hydrocarbures iso- et cyclo-paraffiniques en C-11 et C-12. On peut aussi citer, comme autres coupes pétrolières, celles de type Petrolink® de la société Petrolink ou de type Isane® de la société Total.

10 On peut mettre en œuvre également pour la phase organique des hydrocarbures chlorés tels que le chloro- ou le dichloro-benzène, le chlorotoluène. Les éthers ainsi que les cétones aliphatiques et cycloaliphatiques comme par exemple l'éther de diisopropyle, l'éther de dibutyle, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la diisobutylcétone,

15 l'oxyde de mésityle, peuvent être envisagés.

Les esters peuvent être envisagés, mais ils présentent l'inconvénient de risquer d'être hydrolysés. On peut citer comme esters susceptibles d'être utilisés ceux issus de la réaction d'acides avec des alcools en C1 à C8 et notamment les palmitates d'alcools secondaires tel l'isopropanol. On peut

20 mentionner l'acétate de butyle à titre d'exemple.

Bien entendu, la phase organique peut être à base d'un mélange de deux ou plusieurs hydrocarbures ou composés du type décrit ci-dessus.

Les dispersions selon l'invention présentent une concentration en composés de cérium, de l'élément rhodium et/ou palladium et, éventuellement

25 de l'autre terre rare et de fer, qui généralement peut aller jusqu'à 40 % en poids d'oxydes de ces éléments par rapport au poids total de la dispersion. Au-delà de 40% la viscosité de la dispersion risque d'être trop élevée, notamment à basse température. Il est préférable toutefois que cette concentration soit d'au moins 5%. Des concentrations inférieures sont

30 économiquement moins intéressantes à cause du volume de phase liquide qui devient trop important.

La proportion entre la phase organique et la ou les acides n'est pas limitée. La composition générale de la phase organique est la suivante :

hydrocarbures aliphatiques : 10 à 90 %
 hydrocarbures aromatiques : 0 à 10 %
 éthers : 0 à 10 %
 cétones : 0 à 10 %
 esters : 0 à 10 %

"monocristallines", des particules qui, lorsque l'on examine la dispersion par MET (microscopie électronique à transmission haute résolution), apparaissent individualisées et constituées d'une seule cristallite.

- On peut aussi utiliser la technique de cryo-MET pour déterminer l'état d'agrégation des particules élémentaires. Elle permet d'observer par microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons maintenus congelés dans leur milieu naturel qui est soit de l'eau soit des diluants organiques tels que les solvants aromatiques ou aliphatiques comme par exemple le Solvesso et l'Isopar ou bien certains alcools tel que l'éthanol.
- La congélation s'effectue sur des films minces d'environ 50 à 100 nm d'épaisseur soit dans l'éthane liquide pour les échantillons aqueux soit dans l'azote liquide pour les autres.

Par cryo-MET l'état de dispersion des particules est bien préservé et représentatif de celui présent dans le milieu réel.

- Selon ce mode de réalisation, les particules présentent une granulométrie fine et resserrée. En effet, elles présentent un d_{50} compris entre 1 et 5 nm, de préférence entre 2 et 4 nm.

- Dans la présente description, les caractéristiques de granulométrie font référence à des notations du type d_n où n est un nombre de 1 à 99. Cette notation représente la taille des particules telle que n % en nombre des dites particules ait une taille inférieure ou égale à ladite taille. Par exemple, un d_{50} de 3 nanomètres signifie que 50 % en nombre des particules ont une taille inférieure ou égale à 3 nanomètres.

- La granulométrie est déterminée par microscopie électronique à transmission (MET), de manière classique, sur un échantillon préalablement séché sur une membrane de carbone supportée sur grille de cuivre.

- Cette technique de préparation est préférée car elle permet une meilleure précision de la mesure de la taille des particules. Les zones choisies pour les mesures sont celles qui présentent un état de dispersion semblable à celui observé en cryo-MET.

- La dispersion selon le mode de réalisation spécifique donné ci-dessus peut être préparée par un procédé qui comporte les étapes suivantes :
- a) on prépare un mélange aqueux comprenant au moins un sel de cérium, éventuellement un sel d'une terre rare autre que le cérium ou un sel de fer, et un sel d'au moins un élément choisi parmi le rhodium et le palladium;
 - b) on met le mélange aqueux de l'étape (a) en contact avec un milieu basique pour former un mélange réactionnel dont le pH est maintenu à un pH basique, ce par quoi on obtient un précipité;



c) on met en contact le précipité ainsi obtenu avec un acide et une phase organique, pour obtenir une dispersion colloïdale organique.

La première étape du procédé (étape a) consiste à préparer un mélange aqueux, sous forme habituellement d'une solution ou dispersion, d'élément(s) rentrant dans la composition des particules que l'on cherche à obtenir. Ce mélange comprend des sels, de préférence solubles, plus particulièrement un acétate et/ou un nitrate, de cérium et de rhodium et/ou de palladium. Dans le cas de la préparation de dispersions suivant les différentes variantes décrites plus haut, ce mélange pourra comporter en outre des sels des autres éléments nécessaires, c'est à dire des sels d'une terre rare autre que le cérium et/ou un sel de fer.

L'étape suivante (étape b) consiste à mettre en contact le mélange aqueux précité avec un milieu basique. Par milieu basique on entend tout milieu présentant un pH supérieur à 7. Le milieu basique sera habituellement une solution aqueuse contenant une base. On peut utiliser notamment comme base, les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires, ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino-terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

La mise en contact du mélange précité et du milieu basique se fait dans des conditions telles que le pH du mélange réactionnel que l'on forme reste basique. Ainsi, on maintient le pH du mélange réactionnel à une valeur d'au moins 7, plus particulièrement d'au moins 7,5, et encore plus particulièrement comprise entre 7,5 et 11.

La mise en contact du mélange aqueux et du milieu basique peut se faire par introduction du mélange précité dans le milieu basique. Il est possible de réaliser la mise en contact en continu, la condition de pH étant réalisée en réglant les débits respectifs du mélange et du milieu basique.

Il est possible, selon un mode de réalisation particulier de l'invention, de travailler dans des conditions telles que lors de la mise en contact du mélange avec le milieu basique on maintienne constant le pH du milieu réactionnel ainsi formé. Pour cela, on peut utiliser un système de régulation du pH, par exemple un système à base de capteur de pH et de vanne de régulation.

La mise en contact se fait habituellement à température ambiante. Cette mise en contact peut avantageusement être réalisée sous atmosphère d'air ou d'azote ou d'un mélange azote-air.

A l'issue de la réaction, on récupère un précipité.

- 5 On peut éventuellement séparer ce précipité de ses eaux mères par filtration, centrifugation ou tout autre moyen connu de l'homme de l'art permettant une telle séparation. Le produit séparé peut être lavé.

- 10 De préférence, le précipité est laissé sous forme humide, c'est à dire qu'il n'est pas soumis à une étape de séchage ou de lyophilisation ou toute opération de ce type.

Dans la suite du procédé, le précipité peut être utilisé tel quel, ou éventuellement après remise en suspension aqueuse.

Le précipité est ensuite mis en contact avec au moins un acide et une phase organique, tels que définis précédemment (étape c).

- 15 Lorsque dans l'étape (c) le précipité est utilisé sous sa forme humide, la proportion en oxydes de cérium, en l'autre élément rhodium et/ou palladium et éventuellement en autre terre rare et/ou en fer, dudit précipité peut varier entre 10 et 50 % en poids par rapport à la masse du précipité humide. Les pourcentages en oxydes totaux peuvent être déterminés par pertes au feu, par exemple par calcination à 1000°C.

- 20 Pour obtenir une dispersion colloïdale organique dans l'étape (c), on met en contact le précipité éventuellement redispersé, avec au moins un acide et une phase organique du type de ceux qui ont été décrits plus haut. La quantité d'acide à incorporer peut être définie par le rapport molaire r : nombre de moles d'acide/ nombre de moles de cérium et, éventuellement de l'autre terre rare et/ou de fer.

Ce rapport molaire peut être compris 0,2 et 0,8, de préférence entre 0,3 et 0,6.

- 30 La quantité de phase organique à incorporer est ajustée de manière à obtenir une concentration en oxydes totaux telle que mentionnée plus haut.

A ce stade, il peut être avantageux d'ajouter dans la phase organique un agent promoteur dont la fonction est d'accélérer le transfert des particules de composé(s) de la phase aqueuse à la phase organique et d'améliorer la stabilité des dispersions colloïdales organiques obtenues.

- 35 A titre d'agent promoteur, on peut utiliser les composés à fonction alcool et tout particulièrement des alcools aliphatiques linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 12 atomes de carbone. Comme exemples spécifiques, on peut citer l'éthyl-2 hexanol, le décanol, le dodécanol ou leurs mélanges.



La proportion dudit agent n'est pas critique et peut varier dans de larges limites. Toutefois, une proportion comprise entre 2 et 15 % en poids convient généralement bien.

5 L'ordre de l'introduction des différents réactifs est indifférent. On peut effectuer le mélange simultané du précipité ou de sa suspension aqueuse, de l'acide, de la phase organique, et éventuellement de l'agent promoteur. On peut également faire le prémélange de l'acide, de la phase organique et éventuellement de l'agent promoteur.

10 La mise en contact entre la dispersion colloïdale aqueuse et la phase organique peut se faire dans un réacteur qui est sous une atmosphère d'air, d'azote, ou un mélange d'air-azote.

Bien que la mise en contact entre la dispersion colloïdale aqueuse et la phase organique puisse se faire à température ambiante, environ 20°C, il est préférable d'opérer à une température choisie dans un intervalle allant de 15 60°C à 150°C, avantageusement entre 80°C et 140°C.

Dans certains cas, en raison de la volatilité de la phase organique, il y a lieu de condenser ses vapeurs par refroidissement à une température inférieure à son point d'ébullition.

20 Le mélange réactionnel résultant (mélange de dispersion colloïdale aqueuse, d'acide, de phase organique et éventuellement d'agent promoteur) est maintenu sous agitation pendant toute la durée du chauffage, durée qui peut être variable.

Lorsque l'on arrête le chauffage, on note la présence de deux phases : une phase organique contenant la dispersion colloïdale, et une phase aqueuse 25 résiduelle.

Quelquefois on peut observer la présence d'une troisième phase émulsionnée.

On sépare ensuite la phase organique et la phase aqueuse selon les techniques classiques de séparation : décantation, centrifugation.

30 Comme indiqué plus haut, le procédé qui vient d'être décrit s'applique à la préparation d'une dispersion selon le mode de réalisation spécifique précité. Il est aussi possible de mettre en oeuvre un procédé différent de celui donné ci-dessus pour la mise en oeuvre d'un tel procédé.

Il est ainsi possible de mettre en oeuvre un tel procédé en utilisant un agent promoteur différent de celui qui a été utilisé dans le procédé ci-dessus.

pour moteurs à combustion interne, plus particulièrement comme adjuvant des gazoles pour moteur diesel.

Enfin, l'invention concerne un carburant pour moteurs à combustion interne qui contient une dispersion colloïdale du type de celle qui a été décrite plus haut. Ce carburant s'obtient par mélange d'un carburant usuel, notamment de type gazole avec la dispersion de l'invention, généralement dans une proportion telle que le rapport élément Ce + élément Rh et/ou Pd métalliques + éventuellement élément terre rare et fer à la masse de carburant soit compris entre 5 et 200 ppm.

La présence des dispersions de l'invention dans les carburants a pour effet de diminuer la température d'auto inflammation des suies ainsi que l'émission des oxydes d'azote dans les gaz d'échappement des moteurs et elle peut enfin contribuer à l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures imbrulés.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'une dispersion selon l'invention, à base de cérium, de fer et de rhodium. Cette préparation se fait en deux étapes : la première conduit à la formation d'un précipité solide en phase aqueuse, la seconde concerne le transfert en phase organique de ce précipité.

1) Synthèse d'un précipité solide en phase aqueuse

a) Préparation d'une solution d'acétate de fer

On solubilise 206,1g de nitrate de fer (III) nonahydraté ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de pureté 98% de la société Prolabo) dans 1l d'eau épurée de manière à préparer une solution de titre 0,5 mole/l en Fe. Sur la solution de nitrate de fer ainsi préparée et mise sous agitation, on délivre au moyen d'une pompe péristaltique 270ml d'une solution d'ammoniaque volumée à 10%, à raison d'un débit de 10ml/min.

La suspension de pH neutre obtenue est centrifugée à 4500 tours/min pendant 12 minutes. Le précipité récupéré est remis en suspension au volume initial par de l'eau épurée. L'ensemble est mis sous agitation pendant 15 minutes, le précipité séparé une nouvelle fois dans les mêmes conditions, puis remis à nouveau en suspension à un volume final équivalent.

On obtient ainsi une dispersion de pH 6,5, sur laquelle on ajoute 100ml d'acide acétique (CH_3COOH 100% de la société Prolabo), pour aboutir à une



solution d'acétate de fer de pH 2,7 et de concentration en oxyde de 2,8% en Fe_2O_3 (déterminée par perte au feu).

b) Préparation d'une solution de co-acétates

On solubilise 139,7g d'acétate de cérium (III) cristallisé ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) de la société Rhodia Electronics and Catalysis comprenant 49,29% en oxyde CeO_2) dans 0,8l d'eau épurée. On ajoute sur cette solution 6,7g d'acide acétique (CH_3COOH 100% de la société Prolabo), 3g d'une solution de nitrate de rhodium (III) ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ concentré à 10% en Rh de la société Aldrich), puis 1124,6g de la solution d'acétate de fer préalablement préparée. Le mélange est complété à 2,5l par de l'eau épurée.

c) Précipitation de la solution de co-acétates

La précipitation est réalisée dans un montage en continu comprenant :

- Un réacteur d'un litre équipé d'un agitateur à pales, réglé à 400 tours/min, avec un pied de cuve de 0,5l de solution basique (NH_4OH à pH=10,5) et d'une électrode asservie à une pompe régulatrice de pH dont la consigne est fixée à pH 10,5.

- Deux flacons d'alimentation contenant d'une part la solution de co-acétates préalablement préparée et d'autre part une solution d'ammoniaque 6N. Le débit de la solution de co-acétates est fixé à 500ml/h et le débit d'ammoniaque est asservi à la régulation de pH.

- Un système de soutirage permettant d'ajuster le volume dans le réacteur à 0,5l et connecté à un deuxième réacteur placé en série du premier.

- Un deuxième réacteur permettant de récupérer le précipité formé.

Le précipité est récupéré par centrifugation à 3000 tours/min pendant 12 minutes, puis remis en suspension dans de l'eau épurée à une concentration de 50g/l en oxyde total.

2) Transfert en phase organique

On introduit 340ml de la suspension aqueuse précédemment décrite dans un réacteur double enveloppe de 2 litres équipé d'un bain thermostaté. On ajoute à température ambiante une phase organique contenant 129,9g d'Isopar L (solvant paraffinique de la société Exxon) et 23,1g d'acide acétique (100% de la société Prolabo) et 23,1g d'acide acétique (100% de la société Prolabo) et 23,1g d'acide acétique (100% de la société Prolabo).

organique noire, surmontant une phase aqueuse limpide. La concentration en oxyde de la phase aqueuse, déterminée par perte au feu, est négligeable, ce qui témoigne d'un transfert quantitatif.

- 5 3) Caractérisation de la dispersion colloïdale organique à base de cérium, de fer et de rhodium

La concentration de la phase colloïdale organique, déterminée après évaporation de l'Isopar L et calcination à 1000°C, est égale à 9,9% en oxyde total. La composition de l'oxyde dispersé en phase organique, déterminée par méthodes potentiométriques (Ce) et polarographiques (Fe), est équimolaire en
10 Ce/Fe et contient 0,26% de rhodium (masse de rhodium métal/masse de cérium et de fer élémentaires), le rhodium étant dosé par ICP/OES. L'analyse par cryo-microscopie électronique à transmission de la phase colloïdale organique met en évidence des particules d'un diamètre de 3 à 5nm
15 parfaitement individualisées.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne l'évaluation sur un banc moteur du produit obtenu dans l'exemple précédent.

- 20 L'évaluation se fait en utilisant un moteur Peugeot diesel de 2,2l de cylindrée, référence DW 12 TED4/L4, placé sur un banc dynamométrique. La ligne d'échappement est équipée d'un filtre à particules en carbure de silicium de provenance IBIDEN (5,66x6 200cpsi).

La dispersion de l'invention est ajoutée comme additif à un gazole
25 contenant 7 ppm de soufre de manière à réaliser un dosage à 10 ppm (Ce+Fe+Rh métalliques) par rapport au gazole additivé.

Le filtre à particules est alors chargé dans les conditions suivantes :

- vitesse de rotation du moteur : 3000 t/mn
- couple : 30 Nm
- 30 - durée du chargement : 10 heures

Pendant cette phase de chargement, les émissions d'oxydes d'azote NO et NO₂ sont mesurées en continu avec un analyseur Ecophysic CLD 700.

- On donne ci-dessous les résultats obtenus. L'essai comparatif est l'essai effectué avec comme additif une dispersion préparée selon le mode opératoire
35 de l'exemple 1 mais sans rhodium.



Essai	Emissions NO +NO ₂ mesurées en fin de chargement du filtre (t = 10 h) en ppm
Exemple 2	100
Comparatif	125

On constate une réduction de 20% des rejets d'oxydes d'azote dans le cas de l'utilisation de la dispersion selon l'invention.

- 5 La totalité des suies accumulées dans le filtre pendant 10 heures est ensuite brulée à 500°C en 320 secondes.

REVENDICATIONS

- 5 1- Dispersion colloïdale comprenant des particules d'un composé de cérium, un acide et une phase organique, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé d'au moins un élément choisi parmi le rhodium et le palladium.
- 10 2- Dispersion selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules d'un composé de cérium et d'une autre terre rare.
- 15 3- Dispersion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend des particules d'un composé de cérium, éventuellement d'une autre terre rare, et de fer.
- 20 4- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en élément précité est d'au plus 5% par rapport à l'ensemble des éléments cérium, autre terre rare et fer des particules précitées.
- 25 5- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en élément précité est d'au plus 0,5% par rapport à l'ensemble des éléments cérium, autre terre rare et fer des particules précitées.
- 30 6- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de l'élément précité est lié aux particules.
- 7- Dispersion selon l'une des revendications 3 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend du cérium dans une proportion d'au plus 50%, plus particulièrement d'au plus 20% en mole d'oxyde de cérium CeO_2 par rapport au nombre total de moles d'oxyde de cérium et d'oxyde de fer Fe_2O_3 .
- 8- Dispersion selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisée en ce que l'autre terre rare est choisie parmi le lanthane et le praséodyme.
- 35 9- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'acide est un acide amphiphile.



10- Dispersion selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'au moins 90 % des particules sont monocristallines.

5 11- Dispersion selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les particules présentent un d₅₀ compris entre 1 et 5 nm, de préférence entre 2 et 4 nm.

12- Procédé de préparation d'une dispersion selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 10 a) on prépare un mélange aqueux comprenant au moins un sel de cérium, éventuellement un sel d'une terre rare autre que le cérium ou un sel de fer, et un sel d'au moins un élément choisi parmi le rhodium et le palladium;
- 15 b) on met le mélange aqueux de l'étape (a) en contact avec un milieu basique pour former un mélange réactionnel dont le pH est maintenu à un pH basique, ce par quoi on obtient un précipité;
- 15 c) on met en contact le précipité ainsi obtenu avec l'acide et la phase organique, pour obtenir une dispersion colloïdale organique.

20 13- Utilisation d'une dispersion colloïdale selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comme adjuvant de carburant pour moteurs à combustion interne.

25 14- Carburant pour moteur à combustion interne, caractérisé en ce qu'il est obtenu par mélange à un carburant usuel d'une dispersion colloïdale selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Direct 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R 03122
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 11614
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) DISPERSION COLLOIDALE ORGANIQUE DE CERIUM ET D'UN ELEMENT CHOISI PARMI LE RHODIUM ET LE PALLADIUM ET SON UTILISATION COMME ADJUVANT DE GAZOLES POUR MOTEURS A COMBUSTION INTERNE		
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS Z.I. - 26, rue Chef de Baie 17041 La Rochelle		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	BLANCHARD
	Prénoms	Gilbert
Adresse	Rue	5, allée des Acacias
	Code postal et ville	1610131310 Lagny-le-Sec
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	TOLLA
	Prénoms	Bruno
Adresse	Rue	46, rue Broca
	Code postal et ville	75101015 Paris
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Aubervilliers, le 1er septembre 2004 Philippe DUBRUC		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR04/002491

International filing date: 01 October 2004 (01.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 03 11614
Filing date: 03 October 2003 (03.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 07 January 2005 (07.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.